

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/007367 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 33/148RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007235

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juli 2003 (07.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 30 982.5 10. Juli 2002 (10.07.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): H. C. STARCK GMBH [DE/DE]; Im Schleeke
78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PUPPE, Lothar
[DE/DE]; Am Weiher 10a, 51399 Burscheid (DE). PAN-
TKE, Dietrich [DE/DE]; Eisenhüttenstr. 30, 40882
Ratingen (DE).(74) Anwalt: ZOBEL, Manfred; Bayer Aktiengesellschaft,
51368 Leverkusen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SILICA GEL COMPRISING GUANIDINE CARBONATE

(54) Bezeichnung: GUANIDINCARBONAT-HALTIGES KIESELSOL

(57) Abstract: The invention relates to a fine-particulate, stable, partially-aggregated silica gel with a BET surface area of 100 to 1200 m²/g, and a content of from 0.05 to 15 wt. % of guanidinium ions, a method for production thereof by reaction of a raw gel with guanidine carbonate, preferably in the presence of a further base and use of the silica gel as an aid in paper retention.(57) Zusammenfassung: Feinteiliges, stabiles, teilaggregiertes Kieselsohl mit einer BET-Oberfläche von 100 bis 1000 m²/g, und einem Gehalt von 0,05 bis 15 Gew.-% an Guanidiniumlonen, ein Verfahren zu dessen Herstellung durch Umsetzung eines Frischsols mit Guanidincarbonat, vorzugsweise in Gegenwart einer weiteren Base, und Verwendung des Kieselsohls in der Papierretention.

Guanidincarbonat-haltiges Kieselso

Die vorliegende Erfindung betrifft Guanidinium-Ionen-haltiges Kieselso, ein Ver-
fahren zu dessen Herstellung und Konzentrierung und dessen Verwendung, bei-
spielsweise in der Papierretention.

Kieselsole sind sedimentations-stabile, kolloidale Lösungen aus amorphem SiO_2 in
Wasser oder auch Alkoholen und anderen polaren Lösemitteln. Sie sind meistens
wasserflüssig, und heute erhältliche Handelsprodukte haben zum Teil hohe
Feststoffkonzentrationen von bis zu 60 Gew.-% SiO_2 .

Kieselsole werden vielseitig eingesetzt. Beispielsweise sind sie für den Einsatz als
Bindemittel für Feinguss, für Fasern im Feuerfestbereich und bei der Herstellung von
Katalysatoren, als Beschichtungsagenzien für Folien (Antiblocking) oder Silicium-
stahlbleche, im Textilsektor für Schiebefestausrüstungen, im Bausektor als Additive
für Spritzbeton oder als Binder für Brand- und Wärmeschutzanwendungen, als
Poliermittel für die Elektronik oder auch im Papiersektor, beispielsweise bei der
Papierretention oder als Additiv in der Beschichtung von Spezialpapieren geeignet.

Herkömmliche Kieselsole sind milchig trüb über opaleszierend bis farblos klar, je
nach Teilchengrösse der Siliziumdioxid-Partikel. Die Teilchen der Kieselsole haben
Durchmesser von 3 nm bis 250 nm, vorzugsweise 5 nm bis 150 nm. Die Partikel sind
in der Regel kugelförmig, räumlich begrenzt und vorzugsweise elektrisch negativ
geladen. Im Innern der einzelnen Partikel liegt üblicherweise ein Gerüst von Siloxan-
Bindungen vor, das sich aus der Verknüpfung von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern bzw. von
Polykieselsäuren ergibt. An der Oberfläche sind häufig SiOH-Gruppen angeordnet.
Bevorzugt für verschiedene Anwendungen sind stabile Kieselsole mit spezifischen
Oberflächen von ca. 30 bis 1200 m^2/g .

Der Stabilität von Kieselolen kommt dabei große Bedeutung zu. Insbesondere Kieselsole, die sehr feine SiO_2 -Partikel enthalten, d.h. Kieselsole mit einer hohen spezifischen Oberfläche, neigen zur Gelbildung, so dass oftmals eine Stabilisierung notwendig wird. Gängige Methoden zur Stabilisierung von Kieselolen sind die
5 Behandlung mit Alkalihydroxiden oder die Modifikation der Oberfläche mit Aluminium.

In US-A-5 643 414 wird ein kolloidales feinteiliges Kieselol mit einer hohen BET-Oberfläche von größer $500 \text{ m}^2/\text{g}$ beschrieben, das durch Behandeln der Oberfläche
10 mit Aluminiumionen stabilisiert wird. Auch US-A-5 603 805 beschreibt ein Aluminium-stabilisiertes Kieselol, das allerdings eine Oberfläche kleiner als $700 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

In US 6 310 104 B1 wird ein feinteiliges, kolloidales Borsilikat beschrieben. Laut US
15 6 310 104 B1 ist ein solches kolloidales Borsilikat kolloidalen Kieselolen in der Anwendung als Papierretentionsmittel überlegen.

Allen diesen stabilisierten Materialien ist gemeinsam, dass sie zur Stabilisierung auf
20 der Oberfläche Si-O-Al-Verknüpfungen bzw. Si-O-B-Verknüpfungen aufweisen.

Aus US-A-5 221 497 sind weiterhin Kieselsole bekannt, die sogenannte strukturierte
bzw. teilagglomerierte Teilchen aufweisen. Diese strukturierten Teilchen bestehen
aus kleinen Partikeln, die zu kettenförmigen oder auch räumlichen Gebilden
zusammengelagert sind, so dass die Partikel eine längliche Struktur aufweisen. Die
25 einzelnen Partikel sind jeweils in einer Ebene angeordnet, so dass zweidimensionale
Strukturen ausgebildet werden. Zur Stabilisierung ist die Anwesenheit eines
Alkalioxids notwendig. Vorgeschlagen werden diese Kieselsole für den Einsatz bei
der Papierretention.

30 In US-A-3 630 954 wird unter anderem ein Guanidinsilikat als Rohstoff für die
Herstellung von Frischsol eingesetzt. Gemäß Beispiel 8 wird dazu zunächst durch

- Umsetzung von Guanidinhydroxid und Kieselol eine Lösung von amorphem Guanidinsilikat hergestellt. Dieses wird anschließend mittels eines Dimethylamin-Sulfonsäure-Kationenaustauschers deionisiert. Bei diesem Schritt wird der Großteil der Guanidinium-Ionen entfernt und es entsteht ein Dimethylamin-haltiges Kieselol, wobei das Molverhältnis von SiO_2 zu Guanidinoxid 7,5 : 1 beträgt und die Dimethylaminmenge bei 1 mol liegt. Die Oberfläche, bestimmt mittels Basentitration nach Sears, beträgt $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Sol enthält herstellungsbedingt große Mengen an Dimethylamin.
- Bei der Herstellung von Kieselol wird im Allgemeinen zunächst ein Frischsol hergestellt. Dabei handelt es sich um eine alkalifreie SiO_2 -Lösung, die beispielsweise durch Entfernung der Alkalikationen aus einem Wasserglas erzeugt wird. Das anfallende Frischsol ist sehr instabil und wird daher sofort durch erneute Alkalisierung und durch Aufwachsen auf vorhandene Kieselolteilchen und durch gleichzeitige, zwischenzeitige oder nachgeschaltete thermische Behandlung stabilisiert. Um zu Kieselolen mit einem gewünschten Gehalt an SiO_2 zu gelangen kann sich ein Prozess zum Aufkonzentrieren der wässrigen Lösung anschließen. Die Aufkonzentration kann beispielsweise thermisch durch Eindampfen oder durch Ultrafiltration über Membranen erfolgen. Geeignet dafür sind keramische Membranen. Oftmals wird das Kieselol stabilisiert, indem man die Lösung bis auf ein $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ Mol-Verhältnis von 40 bis 130 : 1 alkalisiert, einen Teil der Lösung zur Teilchenvergrößerung auf 60 bis 100°C erwärmt, und anschließend die restliche Frischsollösung kontinuierlich zugibt und auf die bereits vorhandenen Teilchen aufwachsen lässt. Gleichzeitig oder nachfolgend kann durch Eindampfen eine Aufkonzentrierung der Lösung auf die gewünschte Konzentration vorgenommen werden. Ein nur über anorganische Basen alkalisiertes feinteiliges Kieselol hat jedoch den Nachteil, dass die BET-Oberfläche nicht stabil bleibt. Daher werden solche Kieselole in der Regel mit Aluminiumionen stabilisiert (K.K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & Sons, New York, 1979, Seiten 407 – 410).

Die Stabilität gegenüber irreversibler Gelierung zum Kieselgel, die auf einer räumlichen Vernetzung unter Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen zwischen den Partikeln beruht, nimmt mit zunehmendem Siliziumdioxid-Gehalt, steigender Elektrolytverunreinigung und abnehmender Teilchengrösse ab. Im allgemeinen lassen sich feinteilige Kieselsole, z.B. solche mit Teilchengrössen kleiner 6 nm, nur auf niedrigere Feststoff-Konzentrationen von z.B. < 20 Gew.-% einstellen als grobteilige Kieselsole mit Teilchengrössen größer als 50 nm, bei denen Feststoff-Gehalte bis zu 60 Gew.-% erreicht werden können. Eine Erhöhung der Stabilität von feinteiligen Kieselsole wird dadurch erreicht, dass eine Oberflächenmodifizierung mit Aluminiumionen vorgenommen wird, wie sie in „The Chemistry of Silica von Iler, John Wiley 1978, Seite 407 – 410“ beschrieben wird. Diese Oberflächenmodifizierung wird jedoch im Allgemeinen im Anschluss an die Herstellung des Kieselsole vorgenommen, so dass ein zusätzlicher Arbeitsschritt notwendig wird. Zudem ist ein hoher Aluminium-Gehalt in einigen Anwendungen unerwünscht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Kieselsole, insbesondere solche mit hoher spezifischen Oberfläche, zur Verfügung zu stellen, die sich durch hohe Stabilität auszeichnen, ohne dass eine Modifikation mit Aluminiumionen notwendig wäre, und die insbesondere in der Papierretention eingesetzt werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man ein stabiles, teilaggregiertes, feinteiliges Kieselsole erhält, wenn man beim Herstellprozess Guanidincarbonat zusetzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Kieselsole, wobei ein Frischsol mit Guanidincarbonat umgesetzt wird.

Durch genaue Reaktionsführung, pH-Kontrolle, Temperaturkontrolle oder durch eine gezielte Einstellung der Verweilzeiten kann im Produkt eine gewünschte BET-Oberfläche eingestellt werden.

Das Verfahren ermöglicht die Herstellung eines stabilisierten Kiesel sols mit einer BET-Oberfläche von 100 bis 1200 m²/g und einer Feststoff-Konzentration von beispielsweise 0,05 bis 15 Gew.-%.

5 Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung wird Frischsol eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine alkalifreie SiO₂-Lösung, die beispielsweise durch Entfernung der Alkalikationen aus einem Wasserglas erzeugt wird. Die gebräuchlichste Methode der Entalkalisierung ist die Behandlung der verdünnten Wasserglaslösungen mit Kationenaustauscherharzen in der H⁺-Form. Geeignete Ionenaustauscherharze sind
10 beispielsweise Lewatit[®]-Typen der Fa. Bayer AG. Vorzugsweise werden Wasserglaslösungen mit einem Siliziumdioxid-Gehalt unter 10 Gew.-% über Austauschersäulen mit den sauren Ionentauschern geleitet. Wichtig sind kurze Verweilzeiten in der Austauschzone, in welcher der pH-Wert der Lösungen vorzugsweise 5 bis 7 beträgt, um eine Gelierung der Lösungen und eine Verkieselung des Austauscherharzes
15 zu vermeiden. Die Herstellung dieser kleinpartikulären, sauren Frischsole ist beispielsweise aus US-A-2 244 325 und US-A-3 468 813 bekannt. Um die Lagerstabilität, d.h. die Zeitdauer der Lagerfähigkeit des sauren Frischsols zu erhöhen, ist eine Kühlung des Frischsols auf Temperaturen von 0 - 15°C, vorzugsweise von 4 - 10°C vorteilhaft anzuwenden.

20 Bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden Frischsol handelt es sich vorzugsweise um ein wässriges System mit einem Anteil an SiO₂ von 4 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 7 Gew.-%. In der Regel werden Frischsole eingesetzt, die SiO₂-Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser, bestimmt mittels Ultrazentrifuge, von < 5 nm
25 enthalten. Vorzugsweise weisen die eingesetzten Frischsole einen pH-Wert von 2 bis 4, insbesondere bevorzugt von 2 bis 3 auf.

Unter den angegebenen pH-Werten sind, soweit nicht anders gekennzeichnet, pH-Werte zu verstehen, die bei 25°C bestimmt werden.

Erfindungsgemäß wird das Frischsol mit Guanidincarbonat umgesetzt. Das Guanidincarbonat wird dabei vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt. Die Guanidincarbonat-Konzentration der wässrigen Lösung liegt vorzugsweise bei 5 bis 30 Gew.-%.

5

Frischsol und Guanidincarbonat werden vorzugsweise in solchen Mengen miteinander umgesetzt, dass das Gewichtsverhältnis von SiO_2 zu Guanidincarbonat von 150 bis 0,2, insbesondere bevorzugt von 60 bis 15 beträgt.

10

Vorzugsweise wird die Umsetzung bei einem pH-Wert von 8 bis 12, gemessen bei der Reaktionstemperatur, durchgeführt. Insbesondere bevorzugt beträgt der pH-Wert bei der Umsetzung von 8 bis 10, gemessen bei der Reaktionstemperatur, ganz besonders bevorzugt von 8,5 bis 9,5, gemessen bei der Reaktionstemperatur.

15

Die Umsetzung wird beispielsweise bei einer Temperatur von 25°C bis 100°C, vorzugsweise von 50°C bis 100°C, insbesondere bevorzugt von 80°C bis 100°C durchgeführt.

20

Die erfindungsgemäße Umsetzung von Frischsol mit Guanidincarbonat kann in Gegenwart einer weiteren Base vorgenommen werden. Dies gewährleistet die Einhaltung eines definierten pH-Wertes und die Vermeidung der Gelierung. Als Base kann beispielsweise Kaliwasserglas, Natronwasserglas, Kaliumhydroxid und/oder Natriumhydroxid eingesetzt werden. Bevorzugt wird als Base Natronwasserglas eingesetzt. Handelsübliches Natronwasserglas hat eine Zusammensetzung von Na_2O

25

3,34 SiO_2 und wird üblicherweise durch Schmelzen von Quarzsand mit Soda oder einer Mischung aus Natriumsulfat und Kohle hergestellt, wobei man ein durchsichtiges farbloses Glas erhält, sogenanntes Stückglas. Dieses Stückglas reagiert in gemahlener Form mit Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck zu kolloidalen, stark alkalischen Lösungen, die anschließend noch einer Reinigung unterzogen

30

werden. Bekannt sind auch Verfahren, bei denen feinteiliger Quarz oder andere

geeignete SiO_2 -Rohstoffe unter hydrothermalen Bedingungen mit Alkalien direkt zu wässrigen Wassergläsern aufgeschlossen werden.

5 Die Base wird vorzugsweise in einem Molverhältnis SiO_2 zu Na_2O von 80 bis 20 zugesetzt, insbesondere bevorzugt von 60 bis 30.

Die Base kann beispielsweise in Form einer wässrigen Lösung dem Reaktor zudosiert werden, in dem die Umsetzung von Frischsol und Guanidincarbonat durchgeführt wird. Es ist auch möglich, die Base ganz oder teilweise direkt einer
10 Lösung von Guanidincarbonat zuzusetzen und dieses Gemisch dann mit dem Frischsol zur Umsetzung zu bringen. Zweiteres Vorgehen ist bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder batchweise erfolgen. Bevorzugt ist eine kontinuierliche Fahrweise.

15 Bei der kontinuierlichen Reaktionsführung wird vorzugsweise so vorgegangen, dass das Frischsol und eine wässrige Lösung von Guanidincarbonat einem Reaktor kontinuierlich zugeführt werden, wobei ein pH-Wert von 8 bis 12, gemessen bei der Reaktionstemperatur, und eine Temperatur zwischen 25°C und 100°C eingestellt
20 werden und die mittlere Verweilzeit so gewählt wird, dass das hergestellte Kieselisol eine BET-Oberfläche von $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

Spezifische Oberflächen können entweder nach der BET-Methode (S. Brunauer, P. H. Emmet und E. Teller, J. Am. Soc., 1938, 60, S. 309) an getrocknetem SiO_2 -Pulver
25 oder direkt in Lösung durch Titration nach G.W. Sears (Analytical Chemistry, Bd. 28, S. 1981, Jg. 1956) bestimmt werden. In der vorliegenden Beschreibung werden, soweit nichts anderes angegeben ist, Werte für die spezifische Oberfläche angegeben, die nach der BET-Methode ermittelt wurden.

30 Vorzugsweise wird die Umsetzung bei einer Temperatur von 50°C bis 100°C , insbesondere bevorzugt bei 80°C bis 100°C durchgeführt.

Die Verweilzeit wird im Wesentlichen durch das Reaktionsvolumen und die Zu- und Abströme bestimmt. Vorzugsweise werden von 1,0 bis 6,5 l/h Frischsol und von 0,1 bis 0,5 l/h einer wässrigen Lösung von Guanidincarbonat bzw einer wässrig alkalischen Guanidincarbonatlösung einem Reaktor mit einem Reaktionsvolumen von 0,5 bis 1,0 Liter zugegeben. Der Abstrom lässt sich insbesondere dadurch beeinflussen, dass während der Umsetzung eine bestimmte Wassermenge verdampft wird, wobei die Menge des verdampften Wassers durch Wahl der Temperatur eingestellt wird.

10

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren in einer mehrstufigen Reaktorkaskade durchgeführt, insbesondere in einer Reaktorkaskade aus drei hintereinandergeschalteten Reaktionsgefäßen.

15

Vorzugsweise werden hierbei alle Edukte dem ersten Reaktionsgefäß zugeführt. Es ist aber auch denkbar, Teilströme der Edukte in das zweite oder ein weiteres Reaktionsgefäß einzuleiten. Wichtig ist jedoch, dass zumindestens ein Teil des Kieselols und auch des Guanidincarbonats dem ersten Reaktionsgefäß zugeführt wird.

20

Die Reaktionsführung in einer mehrstufigen Reaktorkaskade erlaubt die Schaffung räumlich getrennter, stationärer Zustände bezüglich pH-Wert, Temperatur, mittlerem Teilchendurchmesser, Na_2O -Gehalt und SiO_2 -Konzentrationen, sowie Verweilzeit. Von besonderer Bedeutung ist die Verweilzeit in jenen Reaktoren, in denen Frischsol zugegeben wird, da dort der Aufwuchsprozess zu größeren Partikeln bevorzugt abläuft. Die mittlere Verweilzeit wird vorzugsweise durch eine verdampfte bzw. zu verdampfende Wassermenge und durch die Frischsolzugabe in die jeweiligen Reaktoren gesteuert, wobei durch das Verdampfen von Wasser gleichzeitig eine Aufkonzentrierung erfolgt. Die BET-Oberfläche des erhaltenen Kieselols wird wesentlich durch die Temperatur und die Verweilzeit im Reaktionsgefäß, in das die Edukte eingeleitet werden, bestimmt.

25

30

- Vorzugsweise besteht die Apparatur, die im erfindungsgemäßen Verfahren Anwendung findet, aus mehreren, mindestens 2, hintereinander angeordneten und miteinander verbundenen Überlaufreaktoren. Der Inhalt jedes Reaktionsgefäßes wird durchmischst. Aus den Reaktoren werden durch geeignete Wärmequellen definierte Destillatmengen abgeführt. Mit Dosiereinrichtungen erfolgt die Zugabe der Einsatzstoffe Frischsol, Guanidincarbonat und gegebenenfalls Base in die Reaktoren, zumindest in den ersten in Richtung des Materialflusses stehenden Reaktor.
- Beim Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Reaktorkaskade ist darauf zu achten, dass in allen Reaktionsgefäßen ein pH-Wert von 8 bis 12, gemessen bei Reaktionstemperatur eingestellt wird, und die Temperatur im ersten Reaktor zwischen 25°C und 100°C liegt. Vorzugsweise beträgt die Temperatur in den weiteren Reaktoren von 60°C bis 100°C.
- Wird in einem oder mehreren der Reaktionsgefäße eine Temperatur von ungefähr der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels, vorzugsweise Wasser, eingestellt, so kommt es zum Verdampfen von Lösungsmittel. Auf diese Weise kann die Konzentration an SiO₂ im Produkt erhöht werden. Man bezeichnet diesen Vorgang als Aufkonzentrierung.
- Beim Anfahren der Reaktorkaskade müssen die vorab beschriebenen und für die Erfindung kennzeichnenden stationären Zustände bezüglich pH-Wert, Temperatur und mittlere Verweilzeit eingestellt werden. Zum Anfahren ist es nicht notwendig, alle Reaktoren der mehrstufigen Apparatur mit geeigneten Vorlagen zu befüllen. Es ist ausreichend im ersten Reaktor die geeignete Vorlage zu haben oder zu erzeugen. Als Vorlage eignet sich beispielsweise eine wässrige, alkalische kolloidale Kieselsol-Lösung mit einem pH-Wert > 8, eine wässrige, alkalische kolloidale Kieselsol-Lösung, die 0,1 bis 10 Gew.-% Guanidincarbonat enthält mit einem pH-Wert > 8 oder eine wässrige, alkalische Guanidincarbonatlösung, die 0,1 bis 10 Gew.-% Guanidincarbonat enthält.

- Obwohl eine kontinuierliche Verfahrensführung bevorzugt ist, ist auch eine batchweise Verfahrensführung möglich. Beispielsweise wird dabei zumindest ein Teil des Frischsols und einer wässrigen Lösung von Guanidincarbonat in einem
- 5 Reaktor vorgelegt und der Rest des Frischsols und der wässrigen Lösung von Guanidincarbonat in die Reaktionsmischung eindosiert, wobei die Temperatur so eingestellt wird, dass eine Menge Lösungsmittel verdampft, die der Menge an zudosiertem Frischsol und wässriger Lösung von Guanidincarbonat entspricht.
- 10 Wie bereits oben ausgeführt, kann die Konzentration an SiO_2 bereits während der Herstellung durch Verdampfen eines Teils des Lösungsmittels erhöht werden. Es kann sich dem eigentlichen Herstellungsprozess aber auch ein separater Prozess zum Aufkonzentrieren anschließen. Die Aufkonzentrierung kann beispielsweise wiederum thermisch durch Eindampfen oder aber durch Ultrafiltration über Membranen
- 15 erfolgen. Geeignet dafür sind beispielsweise keramische Membranen.
- Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Kieselso, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.
- 20 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Kieselso mit einer BET-Oberfläche von 100 bis 1200 m^2/g , wobei das Kieselso 0,05 bis 15 Gew.-% an Guanidinium-Ionen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kieselso, enthält.
- Das Kieselso der vorliegenden Erfindung weist einen vernachlässigbar niedrigen
- 25 Aluminiumgehalt, vorzugsweise kleiner 50 ppm, auf. Dennoch zeichnet es sich durch eine hohe Stabilität bei einer hohen BET-Oberfläche aus, wobei sich Feststoffgehalte des Kieselso von bis zu 15 Gew.-% SiO_2 einstellen lassen.
- Die Konzentration an SiO_2 im erfindungsgemäßen Kieselso beträgt vorzugsweise
- 30 von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kieselso.

Vorzugsweise enthält das Kieselso 0,1 bis 15 Gew.-% an Guanidinium-Ionen, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%.

5 Vorzugsweise weist das Kieselso eine BET-Oberfläche von 300 bis 1200 m²/g auf, insbesondere bevorzugt von 500 bis 1000 m²/g, ganz besonders bevorzugt von 700 bis 1000 m²/g.

In einer besonderen Ausführungsform weist das Kieselso eine BET-Oberfläche von 400 bis 650 m²/g auf.

10

Die SiO₂-Partikel der erfindungsgemäßen Kieselsole weisen vorzugsweise Teilchengrößen mit einer breiten Größenverteilung von 3 – 300 nm auf. Für die Messung der Teilchengrößen im Nanometerbereich sind neben Elektronenmikroskopaufnahmen noch weitere verschiedene Methoden geeignet, wie z.B. Laserkorrelations-
15 spektroskopie, Photonenkorrelations-spektroskopie, Ultraschallmessungen oder Messungen mit einer Ultrazentrifuge (Sedimentation). Die Ultrazentrifuge ist aufgrund ihrer hohen Trennschärfe besonders gut geeignet, Teilchengrößenverteilungen zu bestimmen.

20

Das Besondere bei diesem Messverfahren besteht darin, dass vor der eigentlichen Messung eine Fraktionierung der Dispersion nach der Teilchengröße erfolgt. In einer homogenen Dispersion sedimentieren bekanntlich die großen Partikel schneller als die vorhandenen mittelgroßen und kleinen Partikel. Bei Durchstrahlung der Ultrazentrifugenzelle mit Laserlicht tritt in Abhängigkeit von der Zeit eine deutlich
25 ausgeprägte Intensitätsänderung auf. Aus dieser Intensitätsänderung lässt sich die Konzentrationsänderung der Teilchen und hieraus die Teilchengrößenverteilung berechnen.

30

Die Teilchengrößen der SiO₂-Partikel der erfindungsgemäßen Kieselsole werden daher mittels Ultrazentrifuge bestimmt.

Der mittlere Durchmesser der SiO_2 -Partikel der erfindungsgemäßen Kieselsole beträgt vorzugsweise von 3 bis 30 nm, wobei dieser Wert ebenfalls mittels einer handelsüblichen Ultrazentrifuge bestimmt wird.

5 Das erfindungsgemäße Kieselol hat vorzugsweise einen pH-Wert von 2 bis 12, besonders bevorzugt liegt der pH-Wert zwischen 8 und 11. Der Bereich zwischen pH 5 und pH 6 ist weniger bevorzugt, da Kieselsole in diesem Bereich nur eine geringe Stabilität aufweisen. Bei pH-Werten oberhalb von 12 tritt dann zunehmend Peptisierung und Auflösen der Teilchen unter Bildung von Alkalisilikat-Lösung auf.

10

Die erfindungsgemäßen feinteiligen Kieselsole sind in der Regel teilaggregiert, d.h. einzelne sphärische SiO_2 -Partikel sind aneinandergelagert und bilden unregelmäßige Strukturen aus, wobei die sphärischen SiO_2 -Partikel sowohl kettenförmig, als auch räumlich angeordnet sein können.

15

In einer besonderen Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Kieselsole frei von Aminen.

20

Fig.1 gibt eine elektronenmikroskopische Transmissionsaufnahme eines erfindungsgemäßen Kieselols wieder. Die Vergrößerung beträgt 200000 : 1. Die Teilaggregation ist deutlich zu erkennen.

25

Die erfindungsgemäßen Kieselsole weisen üblicherweise eine Viskosität von weniger als 10 mPa s bei einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% auf. Die angegebene Viskosität wird mittels eines Höppler-Viskosimeters bei einer Temperatur von 20°C bestimmt. Vorzugsweise beträgt die Viskosität von 1,8 bis 2,2 mPa s bei einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-%. Die Viskosität der Kieselsole hängt insbesondere vom Siliziumdioxid-Gehalt, der Teilchengröße der Siliziumdioxid-Partikel, dem Vernetzungsgrad der Partikel und dem Gehalt an Elektrolyten ab.

30

Das erfindungsgemäße Kiesel­sol weist ein molares SiO_2/N -Verhältnis von 2 bis 20, bevorzugt 4 bis 12 auf. Die Bestimmung des SiO_2/N -Verhältnis erfolgt über eine übliche Elementaranalyse.

5 Nahezu alle Teilchen in Kontakt mit einer Flüssigkeit besitzen eine Ladung auf ihrer Oberfläche. Das Zeta-Potential ist ein wichtiger und nützlicher Indikator der Oberflächenladung, der zur Vorhersage und Kontrolle der Stabilität einer kolloiden Suspension oder Emulsion herangezogen werden kann („Zeta Potential A New Approach“ by B.B. Weiner, W.W. Tscharnuter and D. Fairhurst, Firmenschrift
10 Brookhaven Instruments). Je größer das Zeta-Potential desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Suspension stabil bleibt, da die geladenen Teilchen sich gegenseitig abstoßen und somit nicht agglomerieren. Das Zeta-Potential kann somit zur Kontrolle der Stabilität einer kolloiden Suspension herangezogen werden. Je höher das Zeta-Potential eines Kiesel­sol ist desto höher ist folglich die Stabilität des
15 Sols. Kolloide Suspensionen mit einer guten Stabilität weisen ein Zeta-Potential zwischen -30 und -60 mV auf. Kolloide Suspensionen mit sehr guten bis extremen Stabilitäten haben Zeta-Potentiale von -60 bis -100 mV. Bei Zeta-Potentialen unterhalb von -15 mV ist das Sol instabil.

20 In bevorzugten Ausführungsformen weist das erfindungsgemäße Kiesel­sol ein Zeta-Potential von -20 bis -80 mV, bevorzugt von -30 bis -60 mV auf.

Das Zeta-Potential wurde mit einem Brookhaven ZetaPALS bestimmt.

25 Aus IR-Bandenlagen von Kiesel­solen können Hinweise auf die Struktur erhalten werden. Insbesondere die Lage der Si-O-Streckschwingungsbande ($\nu_{\text{Si-O}}$) kann dabei von Interesse sein. In bevorzugten Ausführungsformen weist das erfindungsgemäße Kiesel­sol daher eine Bandenlage der Si-O-Streckschwingung bei einer Wellenzahl von 1113 cm^{-1} bis 1080 cm^{-1} auf, bevorzugt von 1113 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} , besonders
30 bevorzugt von 1112 cm^{-1} bis 1104 cm^{-1} . Zusätzlich zu der vorangehend beschriebenen Si-O-Streckschwingungsbande weist das erfindungsgemäße Kiesel­sol

aufgrund des Gehalts an Guanidinium-Ionen eine N-H-Deformationsschwingungsbande (δ_{N-H}) bei einer Wellenzahl (Wavenumber) im Bereich von 1750 bis 1640 cm^{-1} auf. Die IR-Spektren werden mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer Digilab FTS 4000 gemessen. Hinreichend präzise Bandenlagen und Bandenformen werden unter folgenden Registrierbedingungen erhalten: Spektrale Auflösung: 1 cm^{-1} , Apodization: box car, zerofilling factor: mindestens 2, Anzahl Scans: 32. Gemäß DIN-Vorschrift 55350, Teil 13 werden die Messungen sechsmal durchgeführt, wobei vorzugsweise eine relative Standardabweichung von weniger als 0,1% erreicht werden sollte. Die Proben werden als KBr-Pressling präpariert. Dabei ist zu beachten, dass die Spektren keine ansteigende Basislinie (Christiansen-Effekt durch Streuung an kleinen Teilchen) aber größte Extinktionen im Bereich von 0,7 und 1,3 μm aufweisen. Die Angabe der Wellenzahl bezieht sich auf das Maximum der betreffenden Bande (Absorptionsmaximum). Die IR-Bandenlage der erfindungsgemäßen Kieselsole unterscheidet sich von nicht erfindungsgemäßen Kieselsole zum Einen durch die Lage der Si-O-Streckschwingungsbande und zum Anderen aufgrund der Abwesenheit von Guanidiniumionen bei nicht erfindungsgemäßen Kieselsole durch die N-H-Deformationsschwingungsbande der Guanidinium-Ionen.

Fig. 2 zeigt ein IR-Spektrum eines erfindungsgemäßen Kieselsole.

Fig. 3 zeigt ein IR-Spektrum eines nicht erfindungsgemäßen Kieselsole.

Kieselsole sind im Allgemeinen instabil gegenüber Elektrolytzusatz, wie z. B. Zusatz von Natriumchlorid, Ammoniumchlorid und Kaliumfluorid. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Kieselsole daher keinen Elektrolytzusatz.

Die erfindungsgemäßen Kieselsole sind für eine Reihe von Anwendungen geeignet. Beispielsweise seien der Einsatz als Bindemittel für Feinguss, im Feuerfestbereich, bei der Herstellung von Katalysatoren, als Beschichtungsagenzien, im Textilsektor,

im Papiersektor, für Rutschfestausrüstungen, im Bausektor und als Poliermittel für die Elektronik genannt.

5 Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäßen Kieselsole in der Papierretention einsetzen. Hierzu werden die Kieselsole in der Regel in einem Gemisch mit kationischen Polymeren eingesetzt. Als kationische Polymere können alle Polymere eingesetzt werden, die üblicherweise bei der Papierherstellung als Retentions- und/oder Nassfestmittel Verwendung finden. Geeignet sind sowohl natürliche Polymere, beispielsweise auf Basis von Kohlenhydraten, als auch
10 künstliche Polymere. Beispielhaft seien kationische Stärke und kationische Polyacrylamide, Polyethylenimine, Polyamidoamine und Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) genannt. Bevorzugte kationische Polymere sind kationische Stärke und kationische Polyacrylamide.

15 Die Menge an erfindungsgemäßigem Kieselöl und kationischem Polymer, die bei der Papierherstellung eingesetzt werden, können in einem großen Bereich variieren, und sind unter anderem von der Art des Papierrohstoffs, der Gegenwart von Füllstoffen und anderen Bedingungen abhängig.

20 Die Menge an eingesetztem Kieselöl sollte in der Regel mindestens 0,01 kg Kieselöl, berechnet als SiO_2 , pro Tonne trockener Fasern und gegebenenfalls Füllstoffen betragen. Vorzugsweise werden 0,1 bis 2 kg Kieselöl, berechnet als SiO_2 , pro Tonne trockener Fasern und gegebenenfalls Füllstoffen eingesetzt.

25 Die Zugabe des Kieselöls und des kationischen Polymers bei der Papierherstellung erfolgt nach dem üblichen Vorgehen und ist beispielsweise in US-A-5 643 414 beschrieben.

30 Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen weiter erläutert, wobei diese jedoch nicht einschränkend zu verstehen sind.

Beispiel 1

Es wurde eine Apparatur eingesetzt, die aus drei hintereinander angeordneten und miteinander verbundenen Überlaufreaktoren aus Glas besteht.

5

Der Inhalt jedes Reaktionsgefäßes wird mit einem Propellerrührer durchmischt. Die Beheizung des Reaktorinhaltes erfolgt indirekt mit Dampf. Zu diesem Zweck sind im Innern der Reaktionsgefäße dampfdurchströmte Heizschlangen angebracht. Die Brüden werden über einen Wasserkühler geführt, kondensiert und anschließend das

10 Volumen des Kondensats gemessen.

In den ersten der drei Überlaufreaktoren wurde mit einer Zugabevorrichtung eine gemäß US-A-2 244 325 hergestellte wässrige Lösung von saurem Frischsol gegeben. Die Zugabevorrichtung war so gewählt, dass die Zugabe auch in einzelne,

15 ausgewählte Reaktoren erfolgen konnte. Über eine Dosiervorrichtung war ebenso die Zugabe der Guanidincarbonatlösung und gegebenenfalls einer Lösung einer weiteren Base möglich.

Um die Lagerstabilität, d.h. die Zeitdauer der Lagerfähigkeit des Frischsols zu erhöhen, wurde besagte Lösung auf Temperaturen von 4-10°C gekühlt.

20

Die alkalische Guanidincarbonatlösung wurde nicht gekühlt, sie wurde mit der Umgebungstemperatur eingesetzt. Es wurde Guanidincarbonat der Fa. Agrolinz eingesetzt.

25

In den drei Reaktionsgefäßen wurde ein stationärer Zustand mit einer mittleren Verweilzeit von 14 min im 1. Reaktionsgefäß, 16 min im 2. Reaktionsgefäß und 20 min im 3. Reaktionsgefäß eingestellt. Dazu wurden 3200 ml Frischsol mit 5,6 Gew.-% SiO₂ pro Stunde in das erste Reaktionsgefäß und 260 ml alkalische

30 Guanidincarbonatlösung pro Stunde ebenfalls in das 1. Reaktionsgefäß zugegeben und in den folgenden Reaktionsgefäßen 1160 ml Wasser verdampft.

Die alkalische Guanidincarbonatlösung enthielt auf 945 ml Wasser 47,7 g Guanidincarbonat und 9,3 g wässrige NaOH-Lösung (45 Gew.-% ig).

- 5 Während des stationären Zustands wurden im 1. Reaktionsgefäß 91°C, im 2. Reaktionsgefäß 100°C und im 3. Reaktionsgefäß ebenfalls 100°C eingestellt. Die SiO₂-Konzentration verändert sich von 5,6 Gew.-% im 1. Reaktionsgefäß auf 9,5 Gew.-% im 3. Reaktionsgefäß während des stationären Zustands.
- 10 Man erhielt ein feinteiliges, teilstrukturiertes Kieselsol, das eine Dichte von 1,065 g/ml, einen pH-Wert von 9,7 und eine BET-Oberfläche von 480 m²/g aufwies.

Beispiel 2

- 15 In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurde ein stationärer Zustand mit einer mittleren Verweilzeit von 14 min im 1. Reaktionsgefäß, 16 min im 2. Reaktionsgefäß und 20 min im 3. Reaktionsgefäß durch die Zugabe von 1600 ml Frischsol mit 5,6 Gew.-% SiO₂ pro Stunde in das erste Reaktionsgefäß und 128 ml alkalische Guanidincarbonatlösung pro Stunde ebenfalls in das 1. Reaktionsgefäß und durch
- 20 Verdampfen von 390 ml Wasser eingestellt. Die alkalische Guanidincarbonatlösung enthielt auf 945 ml Wasser 45,7 g Guanidincarbonat und 8,4 g KOH.

- Während des stationären Zustands wurden im 1. Reaktionsgefäß 85°C, im 2. Reaktionsgefäß 100°C und im 3. Reaktionsgefäß ebenfalls 100°C eingestellt. Die
- 25 SiO₂-Konzentration veränderte sich von 5,6 Gew.-% im 1. Reaktionsgefäß auf 6,1 Gew.-% im 2. Reaktionsgefäß.

- Nach 3 Stunden Laufzeit im stationären Zustand wurde im Ablauf ein Kieselsol mit 6,1 Gew.-% SiO₂, mit einem pH-Wert von 8,71 und einer BET-Oberfläche vom
- 30 698 m²/g erhalten.

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde eine wässrige Guanidincarbonat-Lösung eingesetzt, die keine zusätzliche Base enthielt.

5

Die Umsetzung erfolgte in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur. Es wurde ein stationärer Zustand mit einer mittleren Verweilzeit von 14 min im 1. Reaktionsgefäß, 16 min im 2. Reaktionsgefäß und 20 min im 3. Reaktionsgefäß eingestellt. Dazu wurden 1600 ml Frischsol mit 5,6 Gew.-% SiO_2 pro Stunde und 128 ml wässrige Guanidincarbonat-Lösung pro Stunde in das 1. Reaktionsgefäß gegeben und in den folgenden Reaktionsgefäßen 1160 ml Wasser verdampft.

10

Die wässrige Guanidincarbonat-Lösung enthielt auf 950 g Wasser 50 g Guanidincarbonat.

15

Während des stationären Zustands wurden im 1. Reaktionsgefäß 87°C, im 2. Reaktionsgefäß 100°C und im 3. Reaktionsgefäß ebenfalls 100°C eingestellt. Die SiO_2 -Konzentration veränderte sich von 5,6 Gew.-% im 1. Reaktionsgefäß auf 5,8 Gew.-% im 2. Reaktionsgefäß.

20

Man erhielt ein feinteiliges, teilstrukturiertes Kieselgel, das eine Dichte von 1,031 g/ml, einen pH-Wert von 8,46 und eine BET-Oberfläche von 558 m^2/g aufwies.

25

Beispiel 4

In einer 2 l Dreihalskolbenrührapparatur wurden 1 Liter entionisiertes Wasser vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 3200 ml saures Frischsol (5,6 Gew.-% SiO_2) und 256 ml einer alkalischen Guanidincarbonat-Lösung pro Stunde eindosiert. Die alkalische Guanidincarbonat-Lösung enthielt auf 925 g entionisiertes Wasser 47,5 g Guanidincarbonat und 9,3 g wässrige Lösung von

30

Natronlauge (45 Gew.-% ig). Mit einer Pumpe wurden pro Stunde 3456 ml Reaktionslösung abgepumpt. Die mittlere Verweilzeit betrug 17 Minuten.

Das erhaltene Kieselol hatte einen SiO_2 -Gehalt von 5,7 Gew.-%, eine BET-Oberfläche von $541 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen pH-Wert von 8,7.

Beispiel 5

Dieses Beispiel zeigt, dass das erfindungsgemäße Kieselol in einem Batchprozeß hergestellt werden kann.

In einer 6 l Dreihalskolbenrührapparatur wurden 3 Liter einer Mischung vorgelegt, die durch Mischen von 5064 g Frischsol, 3836 g Wasser, 171,5 g festem Guanidincarbonat und 90,2 g Natronwasserglas der Fa. Cognis erhalten wurden. Die Mischung wurde auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 168 ml/h der beschriebenen Mischung eindosiert und gleichzeitig 168 ml/h Kondensat aus der Reaktionsmischung entfernt. Das saure Frischsol (5,6 Gew.-% SiO_2) wurde wie in US-A-2 244 325 beschrieben hergestellt.

Nach 36 Stunden erhielt man ein teilaggregiertes Kieselol, das einen SiO_2 -Gehalt von 12,35 Gew.-%, eine BET-Oberfläche von $300 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen pH-Wert von 10,4 aufwies.

Vom erfindungsgemäßen Kieselol (KBr-Pressling) wurde ein IR-Spektrum aufgenommen (Fig. 2). Für die Lage der Si-O-Streckschwingungsbande wurde anhand von Präzisionsmessung gemäß DIN 55350 (6 Messungen) eine Wellenzahl von 1107 cm^{-1} ermittelt.

Zum Vergleich wurde ein IR-Spektrum eines nicht erfindungsgemäßen Kieselols (KBr-Pressling), welches keine Guanidinium-Ionen enthielt, aufgenommen (Fig. 3)

und ebenfalls anhand von Präzisionsmessung gemäß DIN 55350 (6 Messungen) eine Wellenzahl von 1114 cm^{-1} für die Lage der Si-O-Streckschwingungsbande ermittelt.

Die Ergebnisse der Präzisionsmessung sind die Folgenden:

5

Messung Nr:	Nicht erfindungsgemäßes Kiesel­sol (ohne Guanidinium-Ionen)	Erfindungsgemäßes Kiesel­sol (enthaltend Guanidinium-Ionen)
1	1114	1105
2	1116	1107
3	1114	1107
4	1114	1107
5	1115	1107
6	1114	1106

Das nicht erfindungsgemäße Kiesel­sol wurde folgendermaßen hergestellt:

10

In einer 6 l Dreihalskolbenrührapparatur wurden 11, 72 g 45 %ige Natronlauge und 250 g entmineralisiertes Wasser bei 80°C vorgelegt. Anschließend werden unter Rühren 3000 g Frischsol mit 5,6 Gew.-% SiO_2 (hergestellt wie in US-A-2 244 325 beschrieben) innerhalb von 5 min über einen Tropftrichter zugegeben. Das $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ Verhältnis entsprach 44. Die Temperatur sinkt dabei auf 40°C . Es wurde auf 60°C erwärmt und 30 min getempert und anschließend auf Siedetemperatur erwärmt und bei Normaldruck auf einen SiO_2 -Feststoffgehalt von 9,5 Gew.-% aufkonzentriert. Das Kiesel­sol wies eine BET-Oberfläche von $535\text{ m}^2/\text{g}$ und einen pH-Wert von 10,06 auf.

15

Patentansprüche

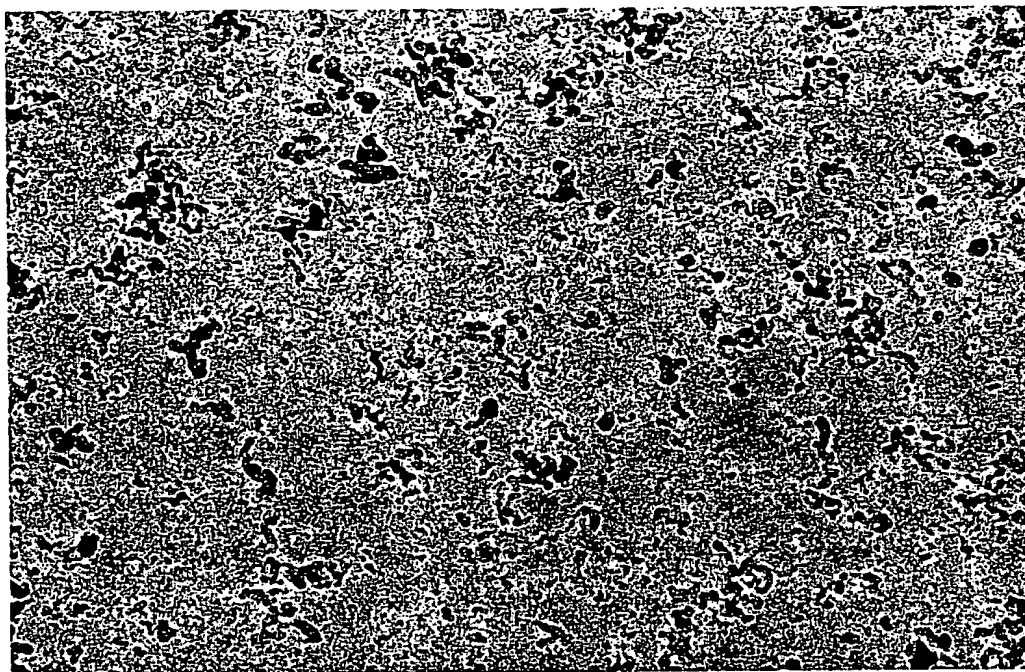
1. Verfahren zur Herstellung eines Kiesel sols, dadurch gekennzeichnet, dass ein Frischsol mit Guanidincarbonat umgesetzt wird.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit Guanidincarbonat in Gegenwart einer Base vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Base um Natronwasserglas, Kaliwasserglas, Kaliumhydroxid und/oder Natriumhydroxid handelt.
- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem pH-Wert von 8 bis 12, gemessen bei Reaktionstemperatur, durchgeführt wird.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des Kiesel sols kontinuierlich erfolgt.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Frischsol und eine wässrige Lösung von Guanidincarbonat einem Reaktor kontinuierlich zugeführt werden, wobei ein pH-Wert von 8 bis 12 und eine Temperatur zwischen 25°C und 100°C eingestellt werden und die mittlere Verweilzeit so gewählt wird, dass das hergestellte Kiesel sol eine BET-Oberfläche von $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 80 bis 100°C durchgeführt wird.
- 30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktor eine zusätzliche Base zugegeben wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Reaktor um eine mehrstufige Reaktorkaskade handelt, wobei die Edukte bevorzugt dem ersten Reaktor zugeführt werden.
- 5
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert, gemessen bei Reaktionstemperatur, in allen Reaktoren 8 bis 12 beträgt und die Temperatur im ersten Reaktor zwischen 25°C und 100°C und in den weiteren Reaktoren zwischen 60°C und 100°C gehalten wird.
- 10
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung batchweise erfolgt, wobei zumindest ein Teil des Frischsols und der wässrigen Lösung von Guanidincarbonat in einem Reaktor vorgelegt werden und der Rest des Frischsols und der wässrigen Lösung von Guanidincarbonat in die Reaktionsmischung eindosiert werden, und die
- 15
- Temperatur so eingestellt wird, dass eine Menge Lösungsmittel verdampft, die der Menge an zudosiertem Rest des Frischsols und der wässrigen Lösung von Guanidincarbonat entspricht.
- 20
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass während oder nach der Umsetzung von Frischsol mit Guanidincarbonat eine Aufkonzentrierung durch Abdampfen des Lösungsmittels oder durch Ultrafiltration erfolgt.
- 25
13. Kieselso, erhältlich nach einem Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 12.
- 30
14. Kieselso mit einer BET-Oberfläche von 100 bis 1200 m²/g, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselso 0,05 bis 15 Gew.-% an Guanidinium-Ionen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kieselso, enthält.

15. Kieselsoil nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselsoil eine BET-Oberfläche von 300 bis 1200 m²/g aufweist.
- 5 16. Kieselsoil nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselsoil einen pH-Wert von 2 bis 12 aufweist.
17. Kieselsoil nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselsoil nicht mit Aluminium stabilisiert ist und kein Amin enthält.
- 10 18. Kieselsoil nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselsoil ein molares SiO₂/N-Verhältnis von 2 bis 20 aufweist.
19. Kieselsoil nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselsoil ein Zeta-Potential von -20 bis -80 mV aufweist.
- 15 20. Kieselsoil nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselsoil eine IR-Bandenlage der Si-O-Streckschwingung bei einer Wellenzahl von 1113 cm⁻¹ bis 1080 cm⁻¹ aufweist.
- 20 21. Verwendung des Kieselsoils gemäß einem der Ansprüche 13 bis 20 in der Papierretention.

- 1/3 -

Fig.1:

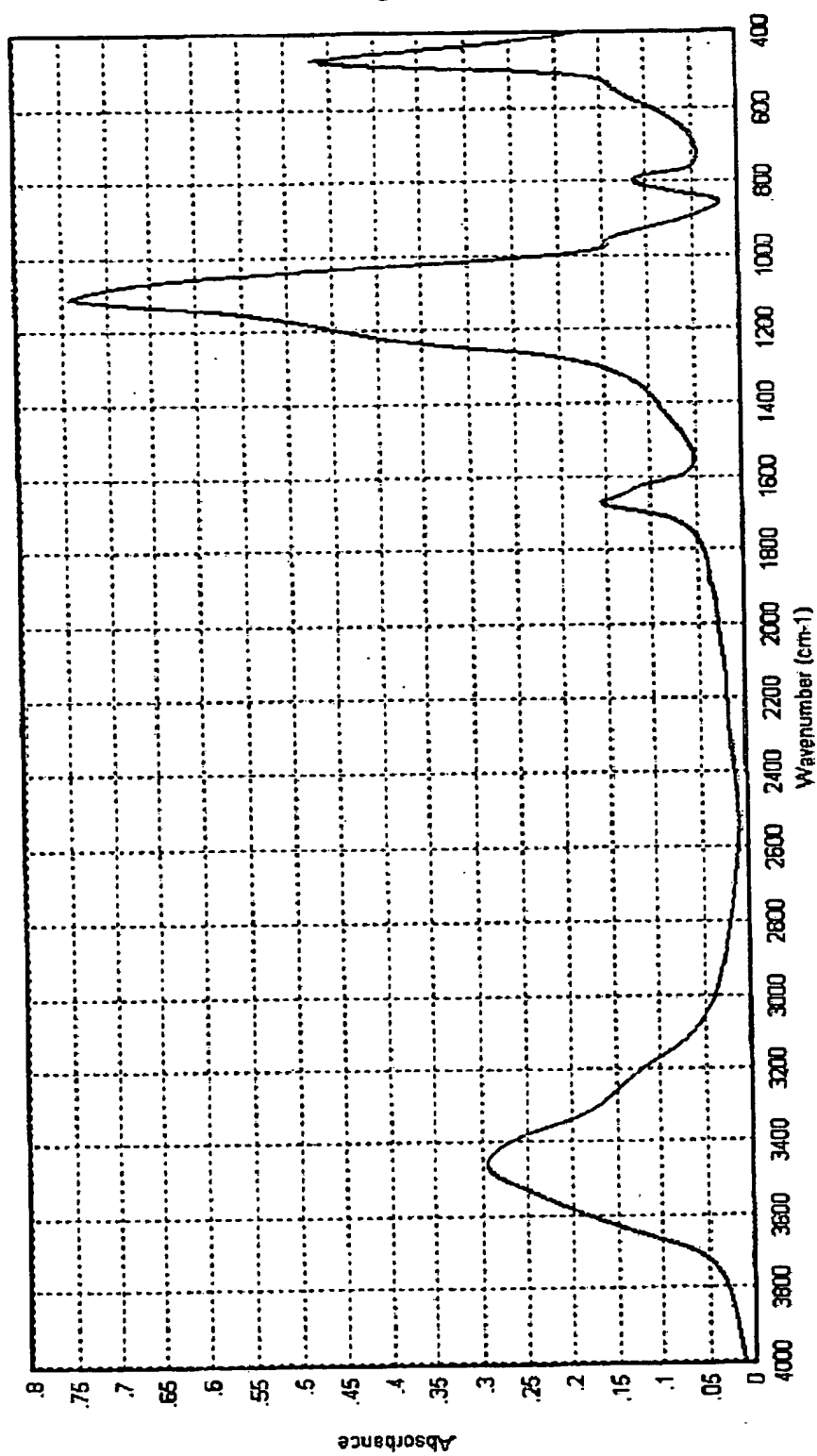


200000 : 1

200 nm

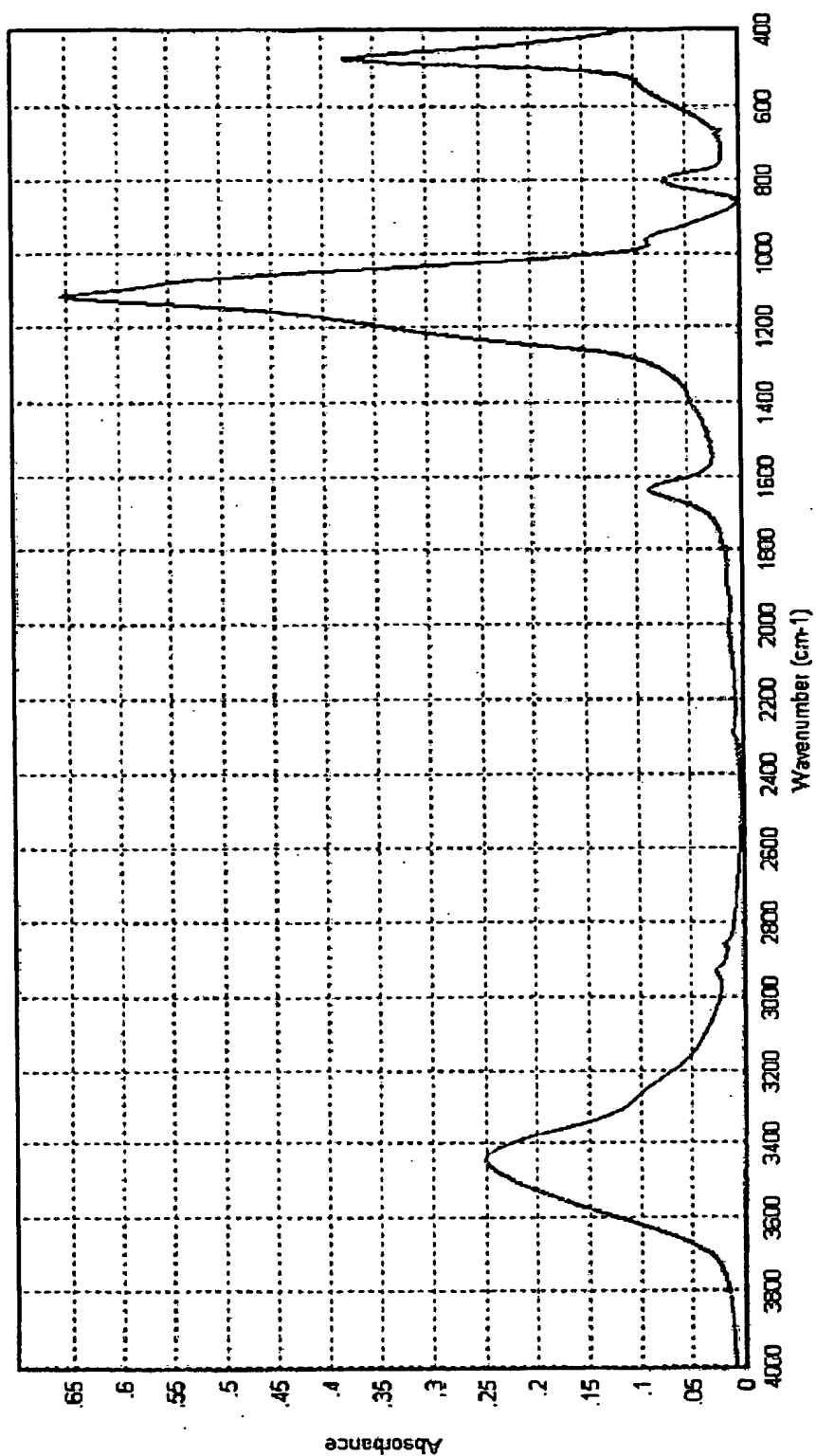
- 2/3 -

Fig. 2:



- 3/3 -

Fig. 3:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B33/148

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 630 954 A (YATES PAUL C) 28 December 1971 (1971-12-28) column 3, line 41-72 column 6, line 72 -column 7, line 27 ----	1-21
X	GB 1 202 303 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 12 August 1970 (1970-08-12) page 1, line 37 -page 2, line 35 examples 1,2 ----	1-21
X	US 3 655 578 A (YATES PAUL C) 11 April 1972 (1972-04-11) example 10 ----	1-21
X	US 3 012 973 A (ATKINS ROBERT C) 12 December 1961 (1961-12-12) column 2, line 30 -column 3, line 15 -----	14-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 2003

Date of mailing of the international search report

06/11/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besana, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07235

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3630954	A	28-12-1971	BE 749389 A1	01-10-1970
			DE 2022347 A1	12-11-1970
			FR 2047410 A5	12-03-1971
			GB 1295540 A	08-11-1972
			NL 7006609 A	10-11-1970
GB 1202303	A	12-08-1970	BE 716964 A	02-12-1968
			DE 1768709 A1	26-04-1973
			FR 1577517 A	08-08-1969
			LU 56318 A1	30-09-1968
			NL 6808691 A	24-12-1968
			US 3475375 A	28-10-1969
			US 3597248 A	03-08-1971
US 3655578	A	11-04-1972	BE 749390 A1	01-10-1970
			DE 2022346 A1	19-11-1970
			FR 2047409 A5	12-03-1971
			GB 1291347 A	04-10-1972
			NL 7006187 A	10-11-1970
US 3012973	A	12-12-1961	FR 1251638 A	20-01-1961
			GB 949041 A	12-02-1964

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

International Aktenzeichen

PCT/EP 03/07235

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C01B33/148		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C01B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 3 630 954 A (YATES PAUL C) 28. Dezember 1971 (1971-12-28) Spalte 3, Zeile 41-72 Spalte 6, Zeile 72 -Spalte 7, Zeile 27 ---	1-21
X	GB 1 202 303 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 12. August 1970 (1970-08-12) Seite 1, Zeile 37 -Seite 2, Zeile 35 Beispiele 1,2 ---	1-21
X	US 3 655 578 A (YATES PAUL C) 11. April 1972 (1972-04-11) Beispiel 10 ---	1-21
X	US 3 012 973 A (ATKINS ROBERT C) 12. Dezember 1961 (1961-12-12) Spalte 2, Zeile 30 -Spalte 3, Zeile 15 -----	14-21
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *g* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22. Oktober 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 06/11/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Besana, S

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/07235

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3630954	A	28-12-1971	BE	749389 A1	01-10-1970
			DE	2022347 A1	12-11-1970
			FR	2047410 A5	12-03-1971
			GB	1295540 A	08-11-1972
			NL	7006609 A	10-11-1970
GB 1202303	A	12-08-1970	BE	716964 A	02-12-1968
			DE	1768709 A1	26-04-1973
			FR	1577517 A	08-08-1969
			LU	56318 A1	30-09-1968
			NL	6808691 A	24-12-1968
			US	3475375 A	28-10-1969
			US	3597248 A	03-08-1971
US 3655578	A	11-04-1972	BE	749390 A1	01-10-1970
			DE	2022346 A1	19-11-1970
			FR	2047409 A5	12-03-1971
			GB	1291347 A	04-10-1972
			NL	7006187 A	10-11-1970
US 3012973	A	12-12-1961	FR	1251638 A	20-01-1961
			GB	949041 A	12-02-1964